

На правах рукописи



СКРИПЧЕНКО СЕРГЕЙ ЮРЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАФТОРИДА УРАНА**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Смирнов Алексей Леонидович

Официальные оппоненты:

Никифоров Александр Фёдорович,

доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры радиохимии и прикладной экологии.

Пимнева Людмила Анатольевна,

доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», заведующая кафедрой общей и специальной химии.

Ведущая организация: ОАО «Чепецкий механический завод», г. Глазов.

Защита состоится «27» декабря 2013 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. Ф-229.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «27» ноября 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного

совета Д 212.285.09, профессор,

доктор химических наук

Ямщиков

Леонид Фёдорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В России на ОАО «Чепецкий механический завод» (Удмуртия, г. Глазов) реализована технология переработки концентратов урана с получением в качестве конечного продукта тетрафторида урана (ТФУ). Данная схема эксплуатируется более сорока лет и, несмотря на присутствующие проблемы, за последние десятилетия претерпела лишь незначительные изменения. Это связано с тем, что во главу угла всегда ставились надежное получение гексафторида урана и стабильная работа всего ядерно-топливного цикла, пусть даже в ущерб экономической эффективности и экологической безопасности. Однако, в условиях современных реалий проблемы и недостатки данной технологии с каждым годом все больше снижают эффективность ряда операций производства тетрафторида урана, как в технологическом, так и экономическом плане. Анализ действующей технологии показал, что недостатками операции растворения оксидов урана являются значительные выбросы оксидов азота и большой расход азотной кислоты на единицу извлекаемого урана. Главным недостатком процесса рекстракции урана карбонатом аммония является образование маточных растворов, переработка которых ведется по нерентабельной и малоэффективной технологии. Проблемой фторидного аффинажа является ограниченное использование поступающих на стадию осаждения тетрафторида урана солянокислых растворов урана, получаемых в ходе растворения металлического урана в хлористоводородной кислоте, и необходимость переработки огромного количества маточных хлоридно-фторидных растворов.

Возрастание роли рыночных отношений во всех сферах народного хозяйства, резкое увеличение спроса на энергоресурсы, постоянное ужесточение экологических стандартов и норм радиационного контроля, рост цен на реагенты обуславливают необходимость совершенствования

действующих технологий аффинажа урана и определяют актуальность данной работы.

Целью работы является разработка усовершенствованной технологии производства тетрафторида урана, включающая решение следующих задач:

- разработка технологии совместной переработки оборотных растворов;
- разработка метода выщелачивания закиси-окиси урана растворами азотной кислоты, обеспечивающего снижение выбросов оксидов азота и расхода кислоты;
- исследование процессов рекстракции урана из ТБФ растворами пероксида водорода;
- разработка технологии получения товарного тетрафторида урана непосредственно из комплексных растворов урана(IV).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Технология переработки оборотных растворов производства тетрафторида урана.
2. Результаты изучения процесса выщелачивания закиси-окиси урана азотной кислотой в присутствии нитрата аммония и аммонийсодержащих концентратов урана.
3. Метод выщелачивания закиси-окиси урана азотной кислотой с добавлением аммонийсодержащих соединений.
4. Технология экстракционно-пероксидного аффинажа.
5. Результаты исследований тетрафторида урана, полученного осаждением из комплексных растворов урана(IV) и пульпы диоксида урана.
6. Технология получения тетрафторида урана из комплексных растворов урана(IV).

Научная новизна работы

Впервые определены кинетические характеристики процесса выщелачивания закиси-окиси урана в присутствии нитрата аммония, включая скорость, порядок и температурный коэффициент реакции, энергию активации. Установлено, что введение нитрата аммония способствует увеличению

скорости реакции, снижает влияние температуры на скорость выщелачивания закиси-окиси урана азотной кислотой и смещает режим протекания данного процесса из кинетической области в переходную область.

Предложен оригинальный метод резкстракции урана из ТБФ, основанный на осаждении пероксида урана из насыщенной органической фазы при взаимодействии с растворами пероксида водорода. Получены зависимости фазового распределения урана при резкстракции из ТБФ растворами пероксида водорода от температуры, pH, времени выдержки и концентрации H_2O_2 .

Практическая значимость работы

Разработана технология совместной переработки оборотных растворов производства тетрафторида урана. Проведены промышленные испытания технологии в условиях действующего производства ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов), по результатам которых дана рекомендация к внедрению.

Разработан метод растворения закиси-окиси урана азотной кислотой, обеспечивающий сокращение выбросов оксидов азота и расхода кислоты. Метод прошел промышленные испытания на ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов) и рекомендован к внедрению.

Разработана технология экстракционно-пероксидного аффинажа урана. Проведенные укрупненные испытания показали возможность ее использования для повышения эффективности действующего уранового производства ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов).

Разработана технология получения товарного тетрафторида урана непосредственно из комплексных растворов урана(IV). Проведены промышленные испытания на ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов), по результатам которых технология принята в эксплуатацию, что подтверждено актом внедрения.

Личный вклад автора

На основе анализа действующей технологии производства тетрафторида урана и научно-технической литературы автором сформулированы задачи исследования, разработаны основные методики, спроектированы и созданы экспериментальные установки. Проведены лабораторные опыты и

промышленные испытания, обработаны и проанализированы полученные экспериментальные данные. Разработаны технологические схемы, а также предложены пути их практической реализации в промышленности.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на X отчетной конференции молодых ученых УГТУ-УПИ (Екатеринбург, 2006), IV молодежной научно-практической конференции по проблемам и перспективам ядерно-промышленного комплекса Урала (Озёрск, 2007), V и VI Международной научно-практической конференции по актуальным проблемам урановой промышленности (г. Алматы, Республика Казахстан, 2008 г., 2010 г.), XXI Российской молодежной научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского (Екатеринбург, 2011), XXII Российской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика А.А. Тагер (Екатеринбург, 2012), IV Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2013).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 7 статей, 4 из которых в изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 129 наименований, и шести приложений. Работа изложена на 155 страницах, содержит 28 рисунков, 48 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, обозначен объект исследования. Отмечены предпосылки изменения технологии получения тетрафторида урана на ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов).

Первая глава посвящена разработке технологии переработки оборотных растворов уранового производства ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов). Показаны основные

виды и состав образующихся оборотных растворов в технологии производства тетрафторида урана на ОАО «ЧМЗ». Представлен аналитический обзор существующих промышленных и полупромышленных методов переработки кислых и карбонатных урансодержащих оборотных растворов. Обоснована необходимость отказа от действующей технологии термического разрушения карбонатных маточников. Обозначены предпосылки возможности совместной переработки кислых и карбонатных маточников за счет взаимной нейтрализации с последующей продувкой воздухом. Представлены результаты исследований по нейтрализации кислых оборотных растворов карбонатными маточниками.

При нейтрализации азотнокислых рафинатов экстракции карбонатными растворами до $\text{pH} = 3,8-5,5$ и последующей продувки воздухом в отсутствие фторид-ионов происходит процесс разрушения карбоната аммония, сопровождающийся выделением углекислого газа и ростом pH до $3,9-7,9$ за счет увеличения концентрации аммиака:



Это препятствует образованию комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и способствует осаждению урана в виде смеси карбоната уранила, гидроксида урана и полиуранатов. Наиболее полное осаждение урана наблюдается при исходном значении pH смеси $4,8-5,2$ (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость остаточной концентрации урана в растворе от pH нейтрализации азотнокислых рафинатов карбонатными маточниками

$\text{pH}_{\text{исх}}$	3,8	4,2	4,3	4,5	4,7	4,8	5,0	5,1	5,2	5,3	5,5
$\text{pH}_{\text{(после продувки)}}$	3,9	4,8	5,2	5,4	5,9	6,3	7,1	7,5	7,7	7,7	7,9
$\text{C}_{\text{U}}, \text{мг/л}$	-	-	1783	602	71	8,3	1,9	3,2	14	43	382

Помимо pH на полноту осаждения оказывает влияние температура. Проведение процесса нейтрализации при температуре $40-60^\circ\text{C}$ обеспечивает сбросное содержание урана в растворах (менее $1,7 \text{ мг/дм}^3$). При температуре 80°C происходит интенсивное разрушение карбоната аммония с выделением в

атмосферу не только CO_2 , но и NH_3 , что приводит к отсутствию роста pH раствора и, как следствие, к высокой остаточной концентрации урана.

Сбросное содержание урана в растворе может быть достигнуто также за счет обработки смеси растворов после продувки воздухом гидроксидом натрия до $\text{pH}=7,5-8,0$.

В ходе исследования процессов нейтрализации хлоридно-фторидных маточников, а также смеси кислых оборотных растворов карбонатными растворами, установлено, что рост pH при продувке воздухом смеси растворов не наблюдается. Наличие в маточниках фтористоводородной кислоты способствует образованию при нейтрализации хорошо растворимого фторида аммония:



Присутствие HF и NH_4F в растворе приводит к возникновению буферной системы $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ и, как следствие, стабилизации pH. При этом в результате образования устойчивых фторидно-хлоридных комплексов уранила, осаждение урана из растворов не происходит. Для извлечения урана требуется дополнительная обработка полученной смеси растворов щелочью. Необходимой полноты осаждения урана можно добиться при нейтрализации хлоридно-фторидных растворов или смеси кислых растворов карбонатными маточниками до $\text{pH}=5,0$ с последующей продувкой воздухом и дальнейшей обработкой раствором гидроксида натрия до $\text{pH}=10,0$. При увеличении pH щелочной нейтрализации возрастает расхода NaOH, при уменьшении – снижается полнота осаждения урана (таблица 2).

Таблица 2 – Зависимость остаточной концентрации урана в растворе от pH щелочной нейтрализации смеси хлоридно-фторидных и карбонатных маточников ($\text{pH}_{\text{(после продувки)}} = 5,0$)

$\text{pH}_{\text{(после NaOH)}}$	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5
Расход NaOH, кг/м ³ р-ра	8,3	11,1	13,4	15,8	20,5	26,0	28,8	29,6
C_U , мг/л	4094	1760	100	18,1	1,4	1,0	1,0	1,0

Согласно результатам укрупненных испытаний оптимальным режимом совместной переработки реальных оборотных растворов на каскаде является нейтрализация хлоридно-фторидных растворов карбонатных маточниками в первом реакторе каскада до $\text{pH}=3,5-4,5$ с последующим осаждения урана щелочью до $\text{pH}=11$ в последнем реакторе каскада. Это обеспечивает остаточное содержание урана в растворе менее 5 мг/дм^3 .

По результатам исследований была проведена серия промышленных испытания в условиях действующего производства ОАО «ЧМЗ». Нейтрализацию кислых оборотных растворов карбонатными маточниками проводили на каскаде осаждения до $\text{pH}=3,5-5,0$ с последующей продувкой смеси сжатым воздухом и обработкой щелочью до $\text{pH}=9,5-12$. Это обеспечило остаточную концентрацию урана в растворе $0,6-25 \text{ мг/дм}^3$.

В ходе испытаний установлено, что при pH щелочной нейтрализации 11-12 наблюдается высокий расход NaOH (40-50 кг на 1 м^3 смеси оборотных растворов), а также выделение аммиака в газовую фазу. Согласно замерам в среднем концентрация NH_3 в воздуховоде реакторов каскада составляла $4,2 \text{ г/м}^3$, в воздухе рабочей зоны – 4 мг/м^3 .

Проведение процесса обработки смеси оборотных растворов щелочью до $\text{pH}=9,5-10$ приводит к подавлению процесса выделения аммиака и уменьшению расхода NaOH (15-20 кг на 1 м^3 смеси оборотных растворов), однако при этом способствует росту фторид-ионов в осадке за счет снижения полноты протекания процесса гидролиза UF_4 . При $\text{pH}=11-12$ степень гидролиза UF_4 составляет 80%, содержание F^- в осадке составляет 5-9%, при $\text{pH}=9,5-10$ соответственно 65% и 13-15%. Согласно технологической схеме образующийся при нейтрализации оборотных растворов осадок направляется на стадию выщелачивания урановых концентратов. Таким образом, рост фторид-ионов в осадке привел к увеличению его содержания в азотнокислом растворе, поступающем на экстракцию ($2,5-3,6 \text{ г/дм}^3$). Это, в свою очередь, негативно отразилось на работе всего экстракционного передела.

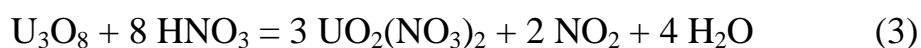
С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при щелочной нейтрализации оборотных растворов производства тетрафторида урана в составе образующегося осадка присутствуют $\text{Na}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$, $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{U}(\text{OH})_4$, $\text{UO}(\text{OH})_2$, $\text{UO}_2\text{F}_n^{2-n}$, UF_4 . Таким образом, источниками фтора в осадке являются тетрафторид урана, механически захваченный из поступающих хлоридно-фторидных маточников, и образующиеся смешанные соли фторида уранила. Среднее содержание UF_4 в хлоридно-фторидных маточных растворах, поступающих на совместную переработку, составляет $3,0 \text{ г/дм}^3$. При этом в момент перекачки растворов с газоочистки оно достигает $12\text{-}14 \text{ г/дм}^3$. Поэтому для снижения доли фтора в образующемся осадке была организована дополнительная стадия фильтрации хлоридно-фторидных маточников. На линии подачи данных растворов был установлен и запущен в работу патронный фильтр. Это техническое решение обеспечило снижение содержания фтора до $1\text{-}2\%$ в осадке и до $1,1\text{-}1,9 \text{ г/дм}^3$ в азотнокислом растворе, поступающем на экстракцию.

По результатам промышленных испытаний была предложена технология переработки оборотных растворов, согласно которой процесс нейтрализации кислых оборотных растворов карбонатными маточниками необходимо проводить до $\text{pH} = 4,5\text{-}5,0$ с последующей продувкой смеси сжатым воздухом и обработкой щелочью до $\text{pH} = 9,5\text{-}10$. Даны рекомендации по организации процесса в условиях действующего производства на предприятии ОАО «ЧМЗ». Представлены результаты расчетов, согласно которым внедрение данной технологии обеспечит экономическую эффективность более 38 млн. руб. в год за счет сокращения сброса урана (на $2,7 \text{ т/год}$), уменьшения объема сбросных пульп ($35 \text{ тыс. м}^3/\text{год}$), снижения расхода реагентов (на 950 т/год NaOH ; на 500 т/год CaO ; на 300 т/год HNO_3), закрытия участка термического разрушения карбонатных маточников.

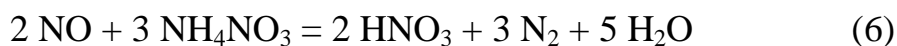
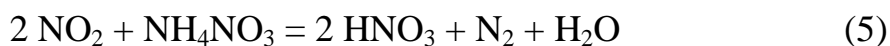
По результатам исследований данная технология была рекомендована к внедрению, о чем свидетельствует акт промышленных испытаний.

Вторая глава посвящена разработке метода выщелачивания закиси-оксида урана азотной кислотой, обеспечивающего снижение выбросов оксидов азота и расхода кислоты. Показаны значимость в технологии аффинажа урана процесса растворения оксидов урана в азотной кислоте и его недостатки, в том числе присутствие в газовых выбросах оксидов азота, опасных для здоровья человека и окружающей среды. Представлен аналитический обзор научно-технической литературы о способах очистки промышленных газовых выбросов от оксидов азота. Отмечено, что при растворении металлов и их оксидов азотной кислотой наиболее предпочтительными являются методы подавления выделения оксидов азота непосредственно в самом технологическом процессе. Наиболее перспективным из них является введение нитрата аммония в выщелачивающий раствор, так как снижение выбросов оксидов азота достигается за счет рециркуляции нитрозных газов с образованием азотной кислоты. Представлены результаты исследований процесса выщелачивания закиси-оксида урана азотной кислотой с добавлением нитрата аммония и без него.

Процесс выщелачивания закиси-оксида урана азотной кислотой описывается уравнениями:



Установлено, что основную часть выбросов оксидов азота составляет NO_2 (около 85-90%), остальная часть приходится на долю NO . Введение нитрата аммония в выщелачивающий раствор существенно снижает количество выделяющихся оксидов азота (рисунок 2). Это происходит за счет конверсии образующихся оксидов азота в элементарный азот:



Для эффективного снижения количества оксидов азота в отходящих газах концентрация NH_4NO_3 в исходном выщелачивающем растворе должна составлять 2 моль/дм³. При выщелачивании закиси-оксида урана

концентрированной азотной кислотой (14 моль/дм^3) это способствует снижению выбросов оксидов азота более чем в 2 раза, в случае разбавленной кислоты ($3,0 \text{ моль/дм}^3$) – более чем в 10 раз (рисунок 1). Дальнейший рост концентрации нитрата аммония не оказывает существенного влияния на количество выделяющихся оксидов азота.

Повышение температуры и (или) исходной концентрации кислоты в растворе приводит к увеличению количества выделяющихся оксидов азота (рисунок 1). Это связано с уменьшением растворимости газов и смещением равновесия в уравнении реакций 5 и 6 влево. Помимо этого при температуре выше 85°C происходит разложение азотной кислоты с выделением диоксида азота, что способствует повышению общего количества выделяющихся нитрозных газов.

Изменение высоты столба азотнокислого раствора не оказывает влияния на количество выделяющихся оксидов азота в процессе выщелачивания закиси-

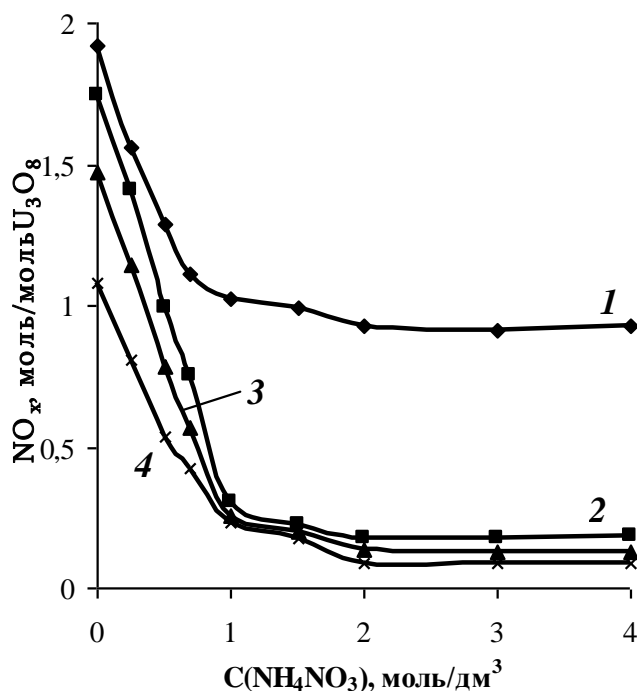


Рисунок 1 – Количество выбросов NO_x при выщелачивании U_3O_8 :

- 1 – 95°C , $C(\text{HNO}_3)_{\text{нач}} = 14,36 \text{ моль/дм}^3$;
- 2 – 95°C , $C(\text{HNO}_3)_{\text{нач}} = 3 \text{ моль/дм}^3$;
- 3 – 85°C , $C(\text{HNO}_3)_{\text{нач}} = 3 \text{ моль/дм}^3$;
- 4 – 75°C , $C(\text{HNO}_3)_{\text{нач}} = 3 \text{ моль/дм}^3$.

окси урана, а значит, весь суммарный процесс восстановления оксидов азота протекает достаточно быстро и осуществляется в непосредственной близости от растворяемой навески.

Введение нитрата аммония приводит не только к уменьшению газовых выбросов оксидов азота, но и способствует сокращению расхода азотной кислоты при выщелачивании закиси-окси урана. Это происходит за счет регенерации азотной кислоты в соответствии с реакциями 5 и 6. По

данным проведенных экспериментов при концентрации NH_4NO_3 2 моль/дм³ в выщелачивающем растворе наблюдается снижение расхода азотной кислоты на 13-25 % .

Для определения кинетических характеристик процесса выщелачивания закиси-оксида урана азотной кислотой с добавлением и без добавления нитрата аммония были получены зависимости степени растворения урана от продолжительности процесса при различных температурах. При растворении закиси-оксида урана азотной кислотой без нитрата аммония в интервале температур 348-368 К значение энергии активации составляет 49,03 кДж/моль, температурный коэффициент равен 1,59. С ростом температуры скорость растворения закиси-оксида урана азотной кислотой значительно увеличивается. Все это указывает на протекание процесса в кинетической области. Порядок реакции по азотной кислоте равен 1. В интервале температур 348-368 К и при концентрации 3 моль/дм³ HNO_3 скорость реакции выщелачивания в начальный момент времени описывается следующим уравнением:

$$V = 1,7 \cdot 10^8 \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot e^{-\frac{5897}{T_i}}$$

Введение нитрата аммония в раствор азотной кислоты при растворении закиси-оксида урана в интервале температур 348-368 К при прочих равных условиях способствует увеличению скорости реакции в 1,1-1,4 раза. При этом значение энергии активации в данном температурном диапазоне составляет 38,04 кДж/моль, температурный коэффициент равен 1,43. Таким образом, введение в систему нитрата аммония способствует снижению влияния температуры на скорость растворения закиси-оксида урана азотной кислотой и смещает протекание данного процесса в переходную область. Порядок реакции по азотной кислоте равен 2, по нитрату аммония – 0,49. В интервале температур 348-368 К скорость реакции выщелачивания закиси-оксида урана азотной кислотой (3 моль/дм³) с добавлением 2 моль/дм³ NH_4NO_3 в начальный момент времени описывается следующим уравнением:

$$V = 1,25 \cdot 10^6 \cdot C_{\text{HNO}_3}^2 \cdot C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^{0,49} \cdot e^{-\frac{4575}{T_i}}$$

В ходе лабораторных исследований и промышленных испытаний показано, что в качестве источника нитрата аммония могут выступать аммонийсодержащие концентраты урана: аммонийуранилтрикарбонат (АУТК) и полиуранат аммония (ПУА). Практическая реализация достигается за счет шихтовки закиси-окиси с данными концентратами или за счет предварительного растворения ПУА и АУТК в азотной кислоте и последующего использования данных растворов для выщелачивания.

Таблица 3 – Совместное выщелачивание закиси-окиси урана и АУТК

$\frac{m(\text{АУТК})}{m(\text{U}_3\text{O}_8)}$	Концентрация NO_x в газовых выбросах, г/м ³	Масса NO_x , кг/т U_3O_8	Степень снижения выбросов NO_x , %	Удельный расход HNO_3 , т/т U_3O_8	Степень снижения расхода HNO_3 , %
-	7,17	48,0	-	1,02	-
6	1,08	7,23	84,9	0,79	22,3
7	0,19	1,26	97,4	0,82	19,7

Таблица 4 – Совместное выщелачивание закиси-окиси урана и ПУА

$\frac{m(\text{ПУА})}{m(\text{U}_3\text{O}_8)}$	Концентрация NO_x в газовых выбросах, г/м ³			Масса NO_x , кг/т U_3O_8	Степень снижения выбросов NO_x , %
	NO_2	NO	NO_x		
-	4,81	0,72	5,53	11,32	-
0,35	5,02	0,33	5,35	10,95	3,22
0,46	2,80	0,13	2,93	5,99	47,0
0,93	0,62	0,12	0,74	1,52	86,6
1,17	0,45	0,12	0,57	1,17	89,7

Проведение процесса выщелачивания азотной кислотой при весовом соотношении концентратов $m(\text{ПУА})/m(\text{U}_3\text{O}_8) \geq 1,0$ или $m(\text{АУТК})/m(\text{U}_3\text{O}_8) \geq 6,0$ обеспечивает снижение выбросов оксидов азота со 120-600 кг/сут до 11-15 кг/сут в пересчете на NO_2 и сокращение расхода HNO_3 на 1200 т/год (таблицы 3 и 4). Это позволит уменьшить затраты на 15-25 млн. руб. в год. При этом данный метод выщелачивания не требует принципиального изменения технологической схемы переработки концентратов урана, дополнительного оборудования и энергетических затрат. В силу того, что продуктами

протекающих реакций являются азотная кислота и вода, отсутствует негативное влияние на состав образующихся азотнокислых растворов и характеристики конечного продукта процессов аффинажа урана.

По результатам исследований данный метод рекомендован к внедрению, о чем свидетельствует акт промышленных испытаний.

В третьей главе показана возможность решения обозначенной в первой главе проблемы переработки оборотных карбонатных маточников за счет замены используемого в действующей схеме аффинажа для реэкстракции урана карбоната аммония на пероксид водорода сохранив при этом чистоту конечного продукта. Приведены результаты исследований процесса реэкстракции урана из насыщенной органической фазы (30% ТБФ в РЭД) растворами пероксида водорода. Показано, что использование растворов пероксида водорода для реэкстракции из насыщенной органической фазы

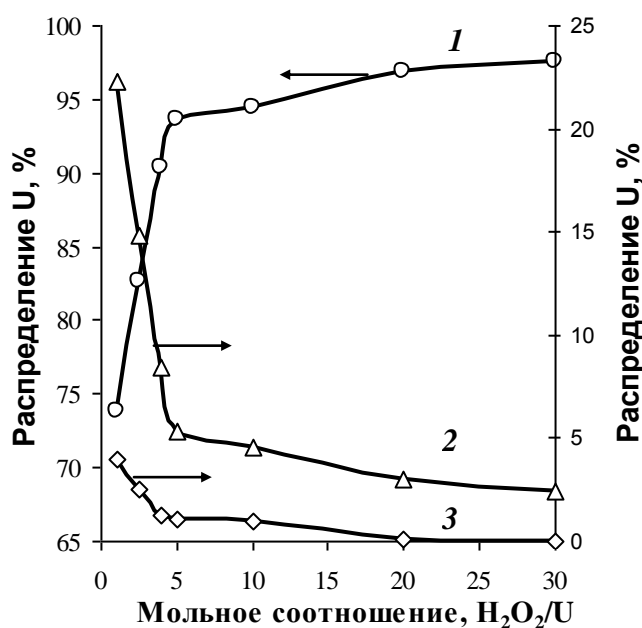


Рисунок 2 – Распределение урана при реэкстракции растворами H_2O_2 :
1 – пероксид урана; 2 – органическая фаза; 3 – водная фаза

приводит к осаждению урана в виде пероксида урана. Однако использование чистых растворов пероксида водорода экономически нецелесообразно в виду большого расхода реагента (рисунок 2).

Полнота осаждения урана при реэкстракции и снижение необходимого избытка пероксида водорода могут быть достигнуты при увеличении величины pH (за счет добавления аммиака), температуры и времени выдержки.

Согласно исследованиям для эффективного извлечения урана из органической фазы процесс реэкстракции необходимо вести раствором пероксида водорода с 300%-ым избытком H_2O_2 от стехиометрии при температуре $40^\circ C$, $pH=3,3$ и времени выдержки 24 ч. Это

обеспечит степень осаждения урана 99,41%. Увеличение величины pH приводит к осаждению не только пероксида урана, но и полиураната аммония. При температуре выше 40°C из-за интенсивного разложения пероксида водорода увеличивается расход H_2O_2 и уменьшается выход пероксида урана.

По данным ИК-спектроскопии при экстракции урана растворами пероксида водорода не происходит изменение состава органической фазы, что позволяет использовать данный реагент без ограничений.

Согласно результатам рентгенофазового анализа пероксид урана при экстракции из органической фазы растворами пероксида водорода осаждается в двух различных гидратированных формах, $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основной фазой является тетрагидрат пероксида урана (приблизительно 92% по массе). По данным гранулометрического анализа средний диаметр частиц пероксида урана составляет 20,75 мкм. Результаты химического анализа показали, что сочетание экстракционного и пероксидного аффинажа позволяет получить продукт высокой степени чистоты. Содержание урана в пероксиде урана в пересчете на U_3O_8 составляет 90,14%.

По результатам ТГА, ДТА и ИК-спектроскопии (с нагревом) установлено, что сушку пероксида урана необходимо вести при 300-400°C, прокалку при 650-750°C. Данные режимы сушки-прокалки были использованы в ходе укрупненных испытаний для получения из пероксида урана UO_2 , который затем был переработан до тетрафторида урана по штатной технологии ОАО «ЧМЗ». Согласно результатам исследований полученный ТФУ отвечает техническому условию, предъявляемому к данному продукту на ОАО «ЧМЗ», и может быть использован для производства UF_6 соответствующего международному стандарту ASTM C787-11.

На основании результатов проведенных исследований, а также с учетом возможностей экстракционного участка уранового производства ОАО «ЧМЗ» была разработана технология экстракционно-пероксидного аффинажа урана.

Четвертая глава посвящена разработке технологии получения товарного тетрафторида урана непосредственно из комплексных растворов

урана(IV). Показан метод (с указанием технологических особенностей) растворения металлического урана в солянокислой кислоте, обеспечивающий получение комплексного раствора урана(IV) на ОАО «ЧМЗ». Обозначены причины ограниченного использования комплексных растворов четырехвалентного урана для получения тетрафторида урана и показана необходимость решения данной проблемы. Представлены результаты исследования процессов получения тетрафторида урана из комплексных растворов урана(IV) и пульпы диоксида урана, включая операции осаждения, фильтрации, промывки и последующей дегидратации.

По данным рентгенофазового анализа тетрафторид урана из комплексных растворов урана(IV) осаждается в виде кристаллогидратов состава $UF_4 \cdot (0,75 \div 2)H_2O$. При получении тетрафторида урана путем одновременной подачи растворов четырехвалентного урана и плавиковой кислоты в реактор преобладающей фазой осадка является $UF_4 \cdot 2H_2O$ (49-53%). При медленном добавлении плавиковой кислоты к горячему раствору урана(IV) преобладающей фазой является $UF_4 \cdot 0,75H_2O$ (61-66%). Изменение концентрации урана в исходном растворе в интервале 100-400 г/дм³ влияния на состав не оказывает. С ростом температуры осаждения увеличивается доля кристаллогидрата $UF_4 \cdot 0,75H_2O$ в осадке. Согласно результатам рентгенофазового анализа при получении ТФУ из пульпы UO_2 влияние технологических параметров на состав и структуру осадка отмечено не было, тетрафторид уран неизменно осаждается в виде кристаллогидрата $UF_4 \cdot 1,33H_2O$.

Согласно проведенным исследованиям независимо от среды процесс дегидратации кристаллогидратов тетрафторида урана необходимо вести при температуре 450-600°C. По данным рентгенофазового и химического анализа это позволяет получить UF_4 моноклинной структуры с содержанием воды менее 0,1%. По результатам исследований при температуре сушки выше 300°C в токе водорода наблюдается гидролиз тетрафторида урана выделяющимися парами воды с образованием UO_2 , на воздухе происходит его окисление кислородом до уранилфторида.

В ходе экспериментов независимо от способа осаждения и исходного сырья был получен тетрафторид урана высокой степени чистоты, с плотностью утряски 2,6-3,0 г/см³ и удельной поверхностью 0,25-0,41 м²/г. По данным анализа в образцах тетрафторида урана массовая доля изотопа ²³⁵U составила 0,709-0,712% к урану, ²³⁴U – 53-56 мкг/г урана.

ИК-спектры полученных кристаллогидратов тетрафторида урана и продуктов их дегидратации в целом соответствуют приведенным в литературе, но содержат больше линий. В ИК-спектрах UF₄·1,33H₂O наблюдаются полосы поглощения с максимумами 887 см⁻¹ и 665 см⁻¹, что обусловлено наличием в осадке соответственно уранилфторида и диоксида урана. Подобные полосы присутствуют и в ИК-спектрах образцов, полученных дегидратацией кристаллогидратов UF₄·1,33H₂O и UF₄·(0,75÷2)H₂O при температуре свыше 300°С. Результаты ИК-спектроскопии полностью подтверждают данные рентгенофазового анализа и химического анализа.

При изучении гранулометрического состава было установлено, что средний диаметр частиц тетрафторида урана, полученного из пульпы UO₂, составляет 12-25 мкм. При этом отмечена высокая скорость фильтрации (6-8 м³/(м²·ч)) и седиментации для данных образцов. Влажность тетрафторида урана после фильтрации составляет 12–15%. Из-за высокой концентрации урана в комплексном растворе средний диаметр частиц осажденного из него тетрафторида урана не превышает 3-5 мкм. При этом образующийся осадок тетрафторида урана крайне тяжело фильтруется (0,1-0,5 м³/(м²·ч)), практически не отстаивается. Влажность тетрафторида урана составляет 20-35%. При сушке и прокаливании данного тетрафторида урана наблюдались процессы спекания и образования более крупной твердой фазы. По данным ситового анализа массовая доля частиц размером от 0,5 до 5 мм составила более 30%, что существенно превышает показатели, установленные техническим условием.

При изучении гранулометрического состава товарного тетрафторида урана, полученного из пульпы UO₂, установлено, что доля частиц размером менее 10 мкм в продукте не должна превышать 50%.

В ходе отработки режимов осаждения тетрафторида урана из комплексных растворов урана(IV) на лабораторном каскаде определено, что для получения продукта, отвечающего техническому условию, процесс необходимо вести из разбавленных растворов ($100-150 \text{ г/дм}^3 \text{ U}$), либо за счет ступенчатой подачи плавиковой кислоты. Последний способ позволяет получать товарный тетрафторид урана из комплексных растворов урана(IV) не снижая производительности по урану и без увеличения объемов оборотных растворов. Суть его заключается в делении потока плавиковой кислоты поступающей на каскад из расчета 50-60% от необходимого количества в первый реактор каскада и остального во второй. Это приводит к образованию в первом реакторе каскада мелкокристаллического тетрафторида урана, который становится основой поверхности для формирования более крупной фазы во втором реакторе, где осаждение ведется уже из раствора с более низкой концентрацией урана. Также при осаждении на каскаде необходимо учесть пусковой период работы, в течение которого наблюдается увеличение крупности кристаллов и улучшение фильтрационных характеристик тетрафторида урана.

Промышленные испытания показали, что предложенный метод осаждения тетрафторида урана из производственного раствора четырехвалентного урана обеспечивает получение тетрафторид урана марки А согласно ТУ 95.1713–2005. По результатам промышленных испытаний принято решение о переводе технологии получения товарного тетрафторида урана из комплексного раствора урана(IV) с опытного режима работы на постоянную основу, что подтверждено актом внедрения.

В **заключении** обобщены полученные результаты, представлены выводы по работе, предложена усовершенствованная технологическая схема производства тетрафторида урана (рисунки 3 и 4).

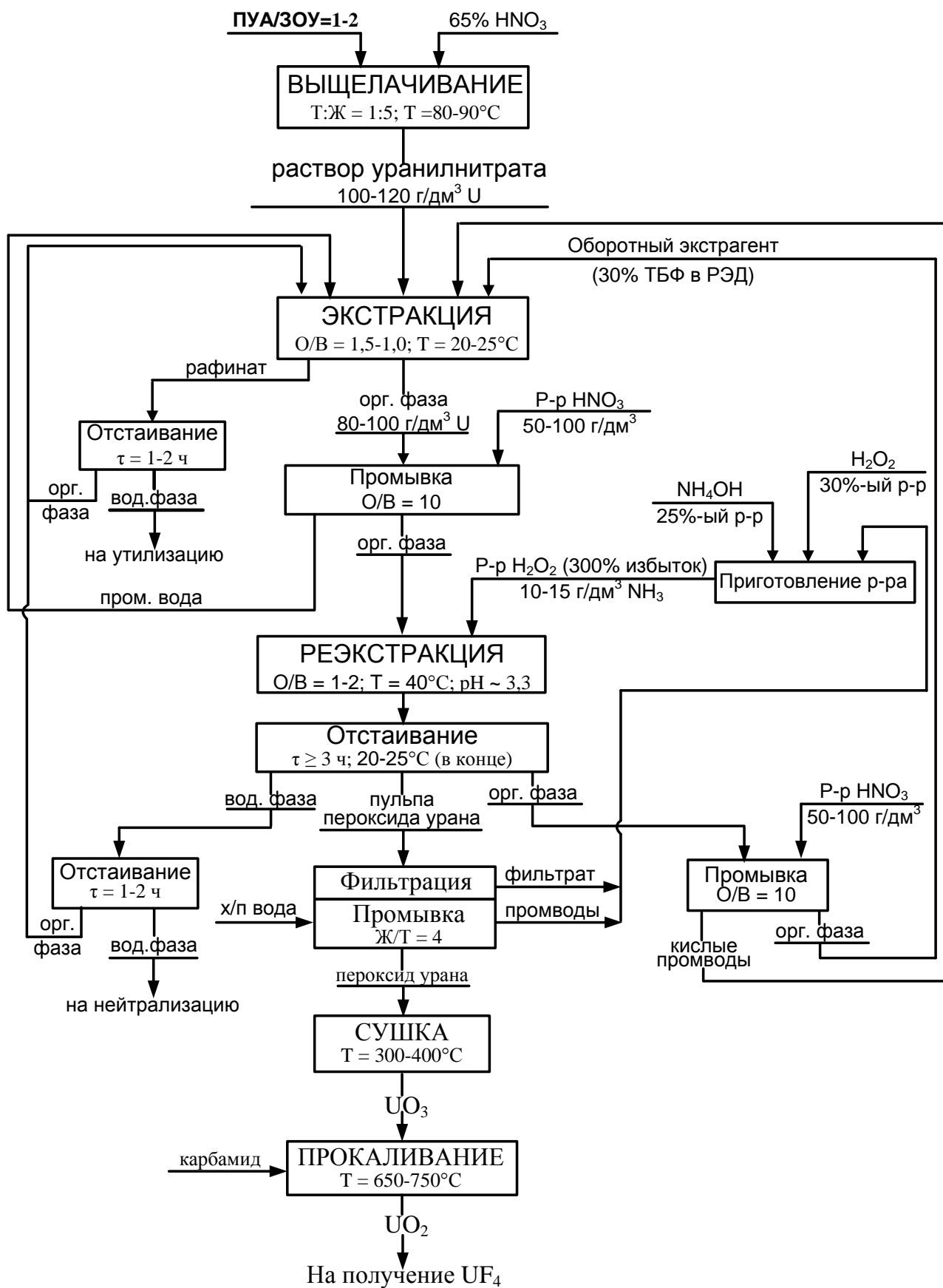


Рисунок 3 – Технологическая схема производства тетрафторида урана (I)

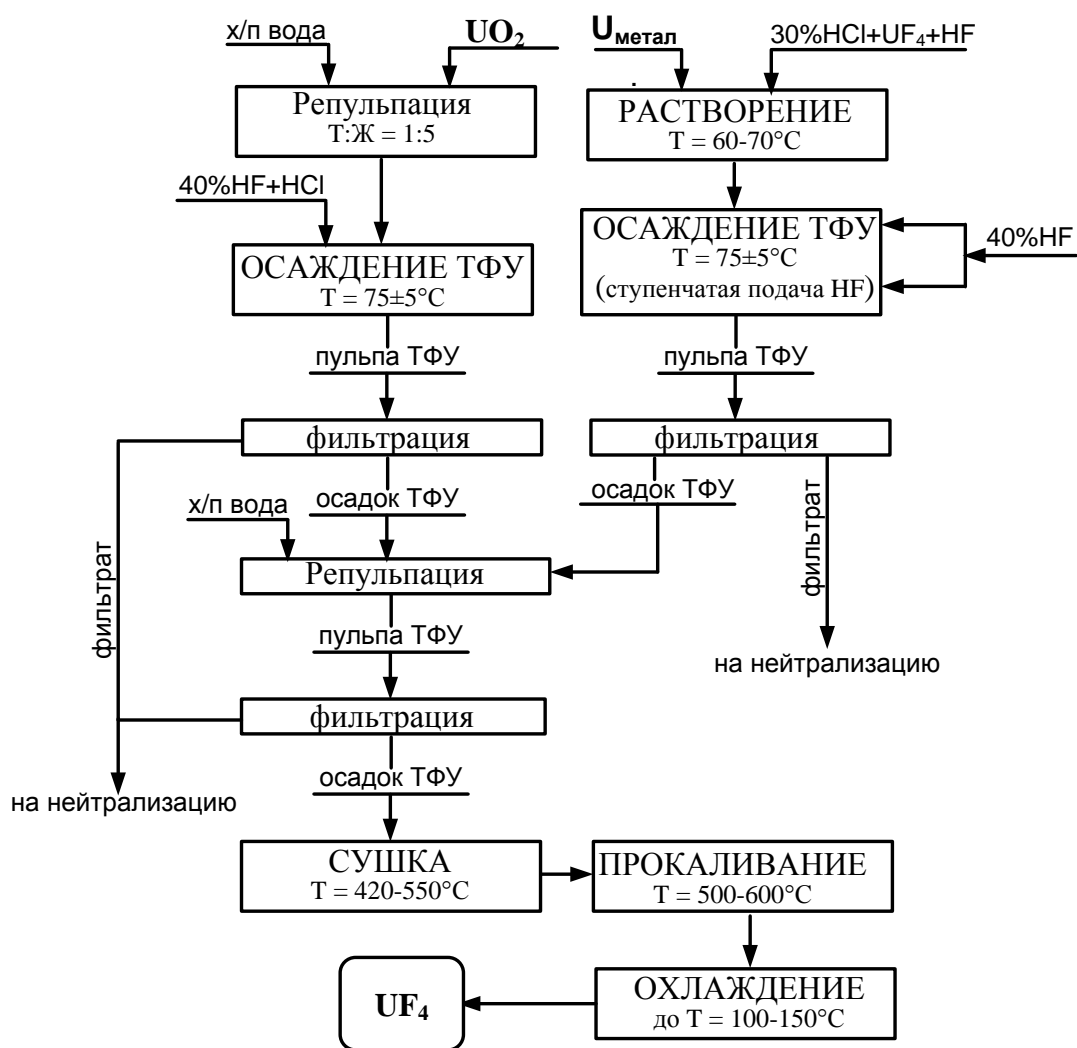


Рисунок 4 – Технологическая схема производства тетрафторида урана (II)

Выводы

1. Разработана технология совместной переработки оборотных растворов производства тетрафторида урана.
2. Изучены процессы растворения закиси-окиси урана растворами азотной кислоты в присутствии нитрата аммония и без него. Определены кинетические характеристики данных процессов. Установлено, что введение в раствор нитрата аммония приводит к снижению выбросов оксидов азота и сокращению расхода кислоты, способствует интенсификации процесса выщелачивания закиси-окиси урана азотной кислотой и снижению влияния температуры на скорость реакции. Показано, что источником нитрата аммония в технологии аффинажа урана могут выступать аммонийсодержащие концентраты урана.

3. Предложен метод выщелачивания закиси-оксида урана азотной кислотой, обеспечивающий снижение выбросов оксидов азота и расхода кислоты.
4. Исследован процесс реэкстракции урана из ТБФ растворами пероксида водорода. Показано, что при использовании данного реагента уран из насыщенной органической фазы переходит в осадок в виде пероксида урана, при этом на полноту осаждения влияют избыток H_2O_2 , pH, температура и время выдержки.
5. Разработана технология экстракционно-пероксидного аффинажа урана.
6. Проведены исследования процессов осаждению тетрафторида урана из комплексных растворов четырехвалентного урана и пульпы диоксида урана. Определены физико-химические характеристики полученных кристаллогидратов тетрафторида урана и продуктов их дегидратации.
7. Разработана и внедрена на ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов) технология получения товарного тетрафторида непосредственно из комплексных растворов урана(IV).
8. Разработана усовершенствованная технология производства тетрафторида урана.

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК

1. Smirnov, A.L. Triuranium octoxide dissolution by nitric acid solutions with addition of ammonium nitrate [Текст] / A.L. Smirnov, S.Yu. Skripchenko, V.N. Rychkov, A.M. Pastukhov, M.G. Shtutsa // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 127-128. – P. 112-115.

2. Смирнов, А.Л. Влияние условий получения на свойства тетрафторида урана [Текст] / А.Л. Смирнов, С.Ю. Скрипченко, В.Н. Рычков, М.Г. Штуца, Л.А. Плотников, Е.С. Копарулина, А.М. Пастухов // Химическая технология. – 2012. – № 12. – С. 740-747.

3. Smirnov, A.L. Uranium stripping from tri-*n*-butyl phosphate by hydrogen peroxide solutions [Текст] / A.L. Smirnov, S.Yu. Skripchenko, V.N. Rychkov, A.M. Pastukhov, M.G. Shtutsa // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 137. – P. 18-22.

4. Смирнов, А.Л. Снижение выбросов оксидов азота и расхода азотной кислоты при выщелачивании урановых концентратов [Текст] / А.Л. Смирнов,

С.Ю. Скрипченко, В.Н. Рычков, М.Г. Штуца, Л.А. Плотников, А.И. Полянский, А.М. Пастухов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 6. – С. 50-54.

Другие публикации по теме диссертации

5. Скрипченко, С.Ю. Восстановление оксидов азота в процессе азотнокислого вскрытия урановых концентратов [Текст] / С.Ю. Скрипченко, С.А. Барышников, А.Л. Смирнов // Научные труды X отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ: сборник статей (5-9 июня 2006, Екатеринбург). – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – С. 136.

6. Барышников, С.А. Снижение выбросов оксидов азота при выщелачивании урановых концентратов [Текст] / С.А. Барышников, А.Л.Смирнов, В.Н. Рычков, С.Ю. Скрипченко // Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы: тезисы докладов IV молодежной научно-практической конференция (18-20 апреля 2007, Озерск). – Озёрск: ФГУП «ПО «Маяк». – С. 53-54.

7. Смирнов, А.Л. Исследование процессов переработки оборотных растворов производства тетрафторида урана [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, М.Г. Штуца, Н.В. Родченков, В.А. Богатырев, А.И. Полянский, Э.И. Денисова, Р.Р. Абашеев, С.Ю. Скрипченко, Р.А. Ефремов // Актуальные проблемы урановой промышленности: сборник статей V международной научно-практической конференции (18-20 сентября 2008, Алматы, Республика Казахстан). – Алматы: НАК «Казатомпром», 2008. – С. 384-388.

8. Смирнов, А.Л. Исследование процесса получения высокочистых соединений урана из рафинатов экстракции ТБФ [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, С.Ю. Скрипченко, М.Г. Штуца, Е.С. Копарулина, С.М. Титова // Актуальные проблемы урановой промышленности: сборник статей VI международной научно-практической конференции (14-16 сентября 2010, Алматы, Республика Казахстан). – Алматы: ТОО «Adem Print», 2010. – С. 141-145.

9. Лавров, А.С. Характер связи воды в кристаллогидратах тетрафторида урана [Текст] / А.С. Лавров, А.Л. Смирнов, С.Ю. Скрипченко // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения

академика Н.Д. Зелинского (19-23 апреля 2011, Екатеринбург). – Екатеринбург: УрГУ, 2011. – С. 308-309.

10. Смирнов, А.Л. Получение урановых концентратов при реэкстракции из ТБФ с использованием пероксида водорода [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, С.Ю. Скрипченко, М.Г. Штуца, С.М. Титова // Химическая технология: тезисы докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12 (18-23 марта 2012, Москва). – Москва, 2012. – Т.4 – С. 84-87.

11. Смирнов, А.Л. Подавление выбросов оксидов азота при выщелачивании урановых концентратов азотной кислотой [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, С.Ю. Скрипченко, М.Г. Штуца, Е.С. Копарулина, А.И. Полянский // Химическая технология: тезисы докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12 (18-23 марта 2012, Москва). – Москва, 2012. – Т.4 – С. 142-145.

12. Смирнов, А.Л. Свойства тетрафторида урана в зависимости от параметров его осаждения [Текст] / А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков, С.Ю. Скрипченко, М.Г. Штуца, Е.С. Копарулина // Химическая технология: тезисы докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12 (18-23 марта 2012, Москва). – Москва, 2012. – Т.4 – С. 162-165.

13. Скрипченко, С.Ю. Осаждение тетрафторида урана из солянокислых растворов четырехвалентного урана [Текст] / С.Ю. Скрипченко, А.Л. Смирнов, А.М. Пастухов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика А.А. Тагер (24-28 апреля 2012, Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 293-294.

Отпечатано в типографии

ООО «ЕкаПринт»

г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 57, оф. 203Б

Тел.: (343) 253-83-43

Тираж 100 экз.